

Darstellung und Photochemie eines (Anthrylvinyl)thiophenfulgids

Franz Effenberger* und Johann Wonner^[1]

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 21. April 1992

Key Words: Thiophene fulgide anthrylvinyl, synthesis and *E/Z* isomerizations of / Photochromism

Preparation and Photochemistry of an Anthrylvinyl Thiophene Fulgide

The base-catalyzed reaction of isopropylidenesuccinate **2** with phenylthienylpropenone **1a** does not give a Stobbe condensation to **3a** but results in an 1,4-addition to **7** which under the basic conditions reacts further to **8** by an intramolecular condensation. The (anthrylvinyl)thiophene fulgide **4c** is obtained, however, from 3-glyoxyloyl-2,5-dimethylthiophene hydrate (**11**) via the 2*H*-pyran **14**: Wittig olefination of **14** with the phos-

phonium salt **16** leads to the diester **3c** which easily is converted to *Z,E*-**4c**. – Irradiation of *Z,E*-**4c** gives a mixture of all four possible *E,Z* isomers of **4c** and the ring-closed valence tautomers *Z*- and *E*-**17**. All isomers could be separated and characterized. Compound **18**, formed irreversibly in a thermally-induced reaction, is enriched during irradiation.

Stobbe^[2a] hat erstmals 2,3-Dimethylenbernsteinsäureanhydride („Fulgide“) synthetisiert und auch ihre photochromen Eigenschaften festgestellt^[2b]. Becker und Santiago konnten am Beispiel des Diphenylfulgids beweisen, daß die Photochromie der Fulgide auf einer Valenzisomerisierung beruht^[3]. Insbesondere durch die Arbeiten von Heller et al. wurden eine Vielzahl von Strukturvarianten der Fulgide im Hinblick auf ihre Anwendung als photochrome Verbindungen hergestellt und untersucht^[4].

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Informationsübertragung und Informationsspeicherung auf molekularer Ebene haben wir konjugierte Polyene mit endständigen Donor- und Akzeptorgruppen hergestellt^[5] und an diesen die Möglichkeit eines intramolekularen Energietransfers vom angeregten Donor zum Akzeptor untersucht^[6].

Neben dem Informationstransfer sind molekulare Schaltprozesse für eine wirkungsvolle Informationsverarbeitung erforderlich^[7]. Von den vielen Möglichkeiten, einen intramolekularen Energietransfer über ein konjugiertes Polyen durch ein „schaltbares Molekül“ zu unterbrechen, haben wir uns für den Einbau der photochromen Fulgide in die Polyenketten entschieden, die wegen ihrer großen photochemischen Stabilität ein häufiges reversibles Schalten ermöglichen sollten^[4a,8].

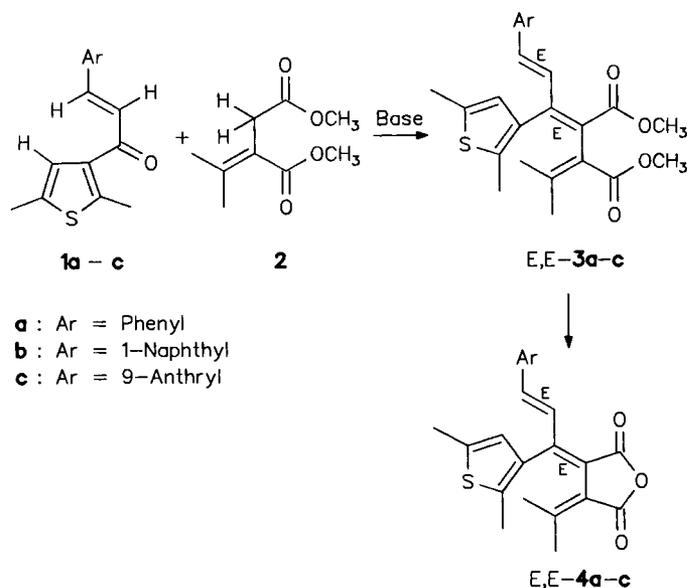
In der vorliegenden Publikation berichten wir über die Darstellung und die photochemischen Eigenschaften eines (Anthrylvinyl)thiophenfulgids.

Stobbe-Kondensation des Cinnamoylthiophens **1a** mit Isopropylidenbernsteinsäure-dimethylester (**2**)

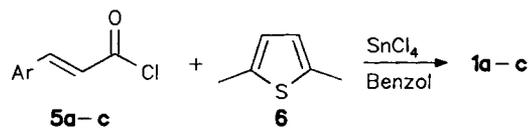
Die Stobbe-Kondensation zwischen Bernsteinsäure-diestern bzw. Derivaten von Methylenbernsteinsäure-diestern mit Aldehyden oder Ketonen erfolgt in der Regel basenkatalysiert^[4c,9]. Zur Darstellung der als Zielverbindungen erwünschten Arylethenyl-substituierten Thiophen-

fulgide **4** sollten deshalb, unter den Bedingungen einer Stobbe-Kondensation, 3-Aryl-1-(2,5-dimethyl-3-thienyl)propenone **1** mit Isopropylidenbernsteinsäureester **2** zu den Kondensationsprodukten **3** umgesetzt werden, die nach bekannten Verfahren^[9] in die Fulgide **4** überführbar sind.

Schema 1



Die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Arylthienylpropenone **1a-c** lassen sich durch Friedel-Crafts-Acylierung aus den entsprechenden β -Arylacryloylchloriden **5** mit 2,5-Dimethylthiophen (**6**) in guten Ausbeuten herstellen.



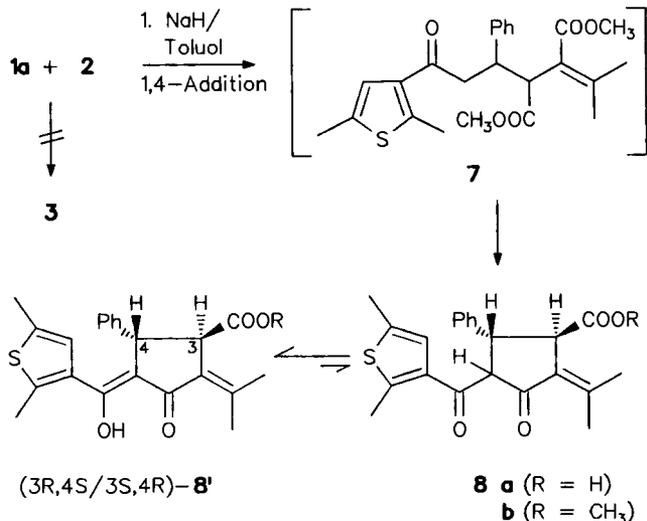
Tab. 1. Darstellung der Arylthienylpropenone **1a–c** durch Acylierung von Arylacryloylchloriden **5a–c** mit 2,5-Dimethylthiophen (**6**) (RT = Raumtemp.)

	Reaktionszeit temp.		Produkte	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
	[h]	[°C]			
5a ^[a]	1	0	1a ^[b]	89	69
	1-2	RT			
5b	1	0	1b ^[c]	86	103
	1-2	RT			
5c	1	0	1c ^[d]	37	105-106 ^[e]
	1-2	RT			

^[a] Benzolische Lösungen der Säurechloride werden direkt eingesetzt. — ^[b] Umkristallisation aus *n*-Hexan. — ^[c] Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan. — ^[d] Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan. — ^[e] Nach Umkristallisation aus EtOH/Hexan.

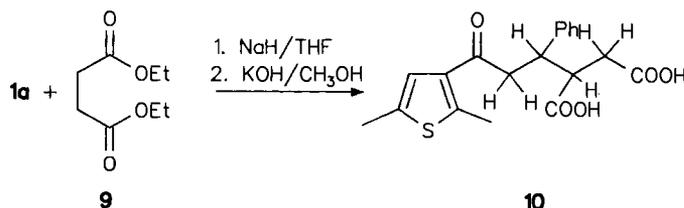
Die in der Literatur beschriebene Darstellung von 3-(9-Anthryl)acrylsäure^[10], Ausgangsverbindung für die Gewinnung von **5c**, lieferte nur mäßige Ausbeuten, so daß diese Verbindung über eine Wittig-Reaktion aus 9-Anthracencarbaldehyd mit einem Phosphoran^[11] hergestellt wurde. Im Falle von **1c** (Tab. 1) ergibt die Friedel-Crafts-Acylierung auch bei Variation der Reaktionsbedingungen keine guten Ausbeuten, deshalb haben wir **1c** durch eine basenkatalysierte Aldolkondensation aus 9-Anthracencarbaldehyd mit 3-Acetyl-2,5-dimethylthiophen unter den Reaktionsbedingungen der Kondensation von Anthracencarbaldehyd mit Hydroxyacetophenon^[12] synthetisiert. Isopropylidenbernsteinsäure-dimethylester (**2**) wurde nach entsprechenden Literaturverfahren^[13] erhalten.

Bei der Umsetzung der Phenylverbindung **1a** mit dem Dimethylester **2** sollte nun unter dem Einfluß starker Basen eine Stobbe-Kondensation zu **3** erfolgen. Dies war jedoch nicht der Fall. Unterschiedlichste Reaktionsbedingungen führten bei den durch Basen katalysierten Reaktionen von **2** mit dem α,β -ungesättigten Keton **1a** nicht zu dem erwünschten 1,2-Additionsprodukt **3**, sondern ausschließlich zu **8a** (R = H) und **8b** (R = CH₃). Die Bildung der Verbindungen **8**, die laut Kopplungskonstante zwischen 3-H und 4-H ausschließlich in der *threo*-Form gefunden werden,



ist über eine 1,4-Addition zu **7** und anschließende Claisen-Typ-Kondensation zu verstehen. Die Produkte **8** liegen nach ¹H-NMR überwiegend in der entsprechenden Enolform **8'** vor.

Während das primäre 1,4-Additionsprodukt **7** bei der Umsetzung von **1a** mit **2** nicht abgefangen werden konnte, gelang es, das mit **7** vergleichbare 1,4-Addukt **10** bei der Umsetzung von **1a** mit Bernsteinsäure-diethylester (**9**) zu isolieren.



Die insgesamt schlechten Ausbeuten bei den Kondensationsreaktionen von **1a** mit **2** könnten ihre Ursache in basenkatalysierten Folgereaktionen von **1a**, z.B. Selbstkondensation, haben, worauf jedoch nicht weiter eingegangen werden soll. Die Dominanz der 1,4-Addition bei den Umsetzungen des Cinnamoylthiophens **1a** mit dem Bernsteinsäureester **2** veranlaßte uns, einen prinzipiell anderen Weg zur Gewinnung der Fulgide **4** einzuschlagen.

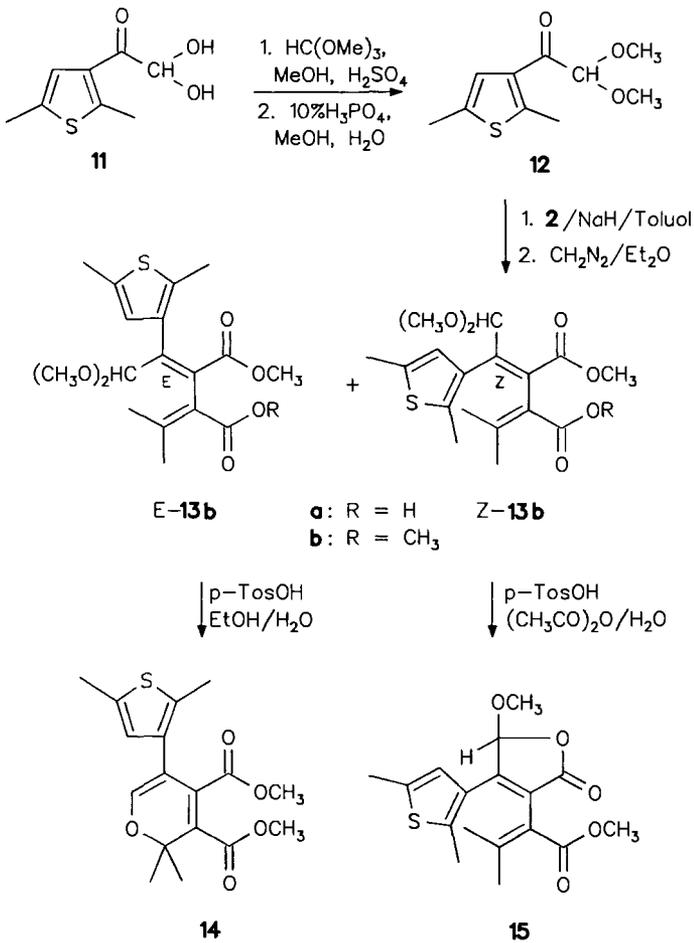
(Anthrylviny)thiophenfulgide **4c** durch Wittig-Olefinierung ausgehend von Formyl-thiophenfulgensäure-diestern

Der für die Wittig-Olefinierung geeignete formylierte Thiophenfulgensäure-diester **14** konnte ausgehend von 3-Glyoxyloyl-2,5-dimethylthiophen-hydrat (**11**)^[14] auf dem in Schema 2 zusammengefaßten Weg dargestellt werden.

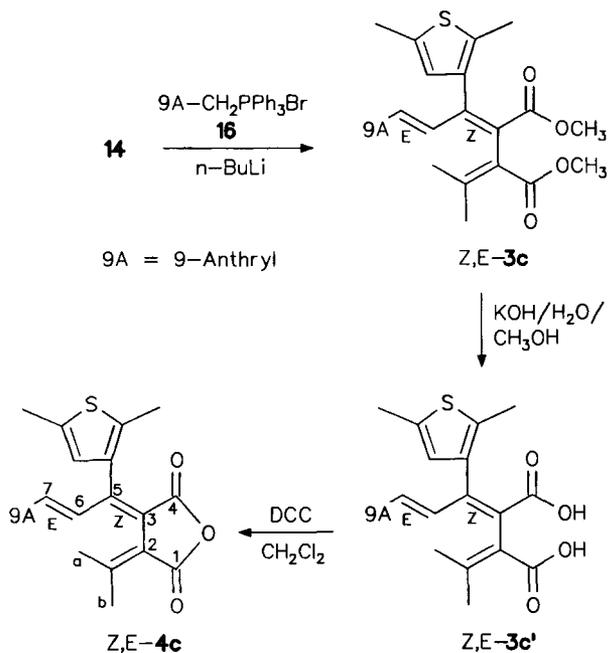
Mit Orthoameisensäure-trimethylester wird unter saurer Katalyse in Verbindung **11** sowohl die Keto- als auch die Aldehydgruppe acetalisiert. Anschließend erfolgt mit 10proz. Phosphorsäure eine selektive Ketalsspaltung^[15] zum Keton **12**. In einer Stobbe-Kondensation wird **12** mit **2** zum Halbesther **13a** (*E/Z*-Isomerengemisch) umgesetzt, der mit Diazomethan in das *E/Z*-Isomerengemisch des Dimethylesters **13b** übergeführt wird. Nach der chromatographischen Trennung kann neben dem *E*- und dem *Z*-Isomer von **13b** an dieser Stelle zusätzlich mit 13% Ausbeute der bisher noch nicht beschriebene 5-(2,5-Dimethyl-3-thienyl)-3-methylphthalsäure-dimethylester isoliert werden. Die Acetalspaltung von *E*-**13b** mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure führt nicht zu dem erwarteten *E*-Isomer der Formylverbindung, sondern zu dem dazu valenztautomeren 2*H*-Pyran **14**, wobei im ¹H-NMR-Spektrum der freie Aldehyd nicht nachweisbar ist. Die Acetalspaltung von *Z*-**13b** führte ebenfalls nicht zu der erwarteten *Z*-Formyl-Verbindung, sondern zu dem sich daraus ableitenden 2(5*H*)-Furanon-Derivat **15**.

Das 2*H*-Pyran **14** haben wir in einer Wittig-Reaktion mit (9-Anthrylmethyl)triphenylphosphoniumbromid (**16**)^[16] und *n*-Butyllithium zum Dimethylester **3c** umgesetzt, der in einem *Z,E/Z,Z*-Isomerengemisch vorliegt. Nach Trennung der Isomeren durch Mitteldruckchromatographie haben wir

Schema 2



Schema 3



die *Z,E*-Verbindung **3c** (Schema 3) mit 34% Ausbeute und *Z,Z*-**3c** mit 22% Ausbeute isoliert. Bei der Bezeichnung der Stereoisomere wird zuerst die Anordnung von Thienyl- und Carbonylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung, dann die Anordnung an der Vinyl-Doppelbindung angegeben. *Z,E*-**3c** ließ sich mit wäßrig-methanolischer KOH nahezu isomerisierungsfrei in die freie Säure *Z,E*-**3c'** und diese anschließend mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Dichlormethan mit 49% Ausbeute analysenrein in das gewünschte (Anthrylvinyl)thiophenfulgid **4c** (*Z,E*-Isomer) überführen.

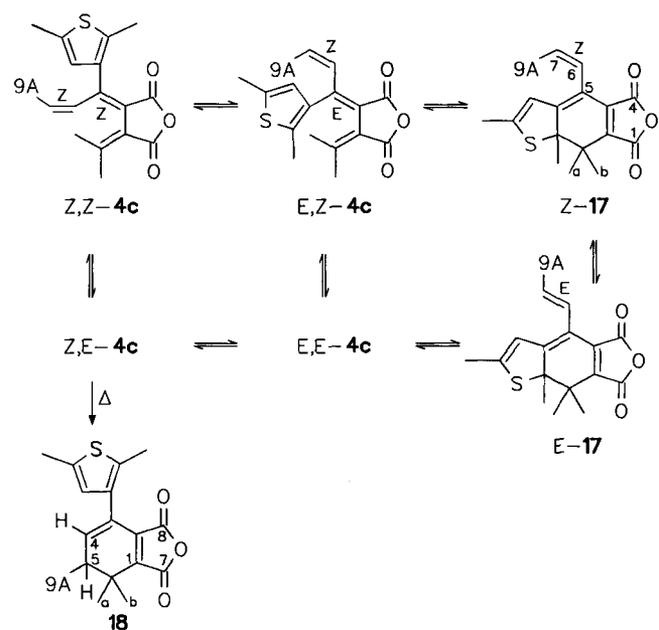
Im Gegensatz zum 2*H*-Pyran **14** läßt sich das 2(5*H*)-Furanon-Derivat **15** nicht in einer Wittig-Reaktion mit **16** in das gewünschte *E,E*-**3c**-Isomer überführen.

Z,Z-**3c** isomerisiert bereits teilweise bei der Hydrolyse zur freien Säure. Nach der Anhydridbildung mit DCC in Dichlormethan wird ein Gemisch von 84% *Z,E*-**4c** und nur 16% *Z,Z*-**4c** erhalten. Aufgrund der leicht erfolgenden thermischen Isomerisierung vom *Z,Z*- zum *Z,E*-Isomer konnte *Z,Z*-**4c** überhaupt nicht isomerenrein erhalten werden.

Photochemische Eigenschaften des (Anthrylvinyl)thiophenfulgids **4c**

Zur Untersuchung der photochemischen Eigenschaften haben wir ein Isomerengemisch von **4c** in Dichlormethan mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 300\text{--}400\text{ nm}$ bestrahlt. In Schema 4 ist das Reaktionsschema für das photostationäre Gleichgewicht des Thiophenfulgids dargestellt. Es sind sieben Isomere am Gleichgewicht beteiligt, die wir mittels Mitteldruckchromatographie trennen und isolieren konnten. Neben den Isomeren *Z,E*-**4c**, *Z,Z*-**4c** und *E,E*-**4c** (Schema 1) sowie *E,Z*-**4c** wurden das *E*- und *Z*-Isomere des Dihydrobenzo[*b*]thiophen-Derivates **17** sowie das Cyclohexadienderivat **18** erhalten und durch die ¹H-NMR- und UV/Vis-Spektren identifiziert.

Schema 4



Bestrahlungsversuche mit Thiophenfulgid **4c** in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Licht verschiedener Wellenlänge haben gezeigt, daß die Isomerenverteilung im photostationären Gleichgewicht stark variiert, und somit die Photochromie von **4c** lösungsmittel- und wellenlängenabhängig ist (Tab. 2).

Tab. 2. Isomerenverteilung nach Bestrahlen von *Z,E*-**4c** bzw. *E,E*-**4c** mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge λ und in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Isomerenverteilung wurde mit HPLC bestimmt. — Lösungsmittel (Lsgsm.): CH = Cyclohexan, THF = Tetrahydrofuran

Lsgsm.	λ [nm]	<i>Z,E</i> - 4c [%]	<i>Z,Z</i> - 4c [%]	<i>E,E</i> - 4c [%]	<i>E,Z</i> - 4c [%]	<i>E</i> - 17 [%]	<i>Z</i> - 17 [%]	18 [%]
<i>Z,E</i> - 4c CH	436	13	21	34	24	2	5	-
<i>E,E</i> - 4c CH	436	11	25	33	23	3	5	-
<i>E,E</i> - 4c THF	436	14	1	42	21	14	7	1
<i>E,E</i> - 4c CH	366	14	38	42	1	4	1	-

Das Thiophenfulgid **4c** stellt ein echtes photochromes System dar, denn die mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ nm erreichte Farbvertiefung kann mit langwelligem Licht ($\lambda = 546$ nm) wieder ausgebleicht werden. Das System **4c** zeigt einmal die für Fulgide typischen Photoreaktionen, nämlich die *E/Z*-Isomerisierung um die exocyclische Doppelbindung sowie den electrocyclic Ringschluß aus dem *E,E*- und *E,Z*-Isomeren von **4c** zu den Dihydrobenzo[*b*]thiophen-Derivaten **17**, und zum anderen die photochemische *E/Z*-Isomerisierung um die Vinylgruppe. Im UV/Vis-Spektrum zeigen die Derivate **17** entsprechend den Fulgiden **4c** die dem Anthracen zuzuordnende Bande bei ca. 255 nm, zusätzlich tritt eine neue, langwellige Absorptionsbande im Bereich von 440–600 nm auf. Daneben wurde aus Untersuchungen zum thermischen Verhalten ermittelt, daß aus *Z,E*-**4c** thermisch ein electrocyclic Ringschluß mit der Vinylgruppe zu der nicht mehr photochromen Verbindung **18** erfolgt. Im UV/Vis-Spektrum von **18** ist neben der Anthracen($S_0 \rightarrow S_3$)-Bande bei 256 nm die schwingungsstrukturierte $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande im Bereich von 330–390 nm zu erkennen.

Mit dem Thiophenfulgid **4c** war es nicht möglich, gezielt zwischen den beiden Isomeren *E,E*-**4c** und *E*-**17** hin- und herzuschalten, da sich immer das photostationäre Gleichgewicht aus den 7 möglichen Isomeren (Schema 4) einstellte. Aus diesem Grund sind Thiophenfulgide mit olefinischen Seitenketten als photochrome „Schaltermoleküle“ ungeeignet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. K. Ulrich für seine Mitarbeit bei den Bestrahlungsversuchen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, EM 360 sowie Bruker WP 80, AC 250 F, CXP 300; TMS als interner Standard. — GC: Hewlett Packard 5700 A mit FID, Spectra Physics Minigrator, Trägergas Stickstoff, Glassäule 2.3 m \times 2 mm, Phasen OV 7, 17, 101 und 225. — EIMS: Varian Mat 711. — Präparative Säulenchromatographie: Glas-

säulen verschiedener Größe gepackt mit Kieselgel A 60, Korngröße 0.032–0.063 mm (Riedel-de Haen) sowie Aluminiumoxid Alumina B Super I (ICN), deaktiviert durch Wasserzugabe. — HPLC: Uvikon 720 LC-Spektrophotometer (Kontron), Pumpe LDC-Milton-Roy Constametric Model III, Säule mit Nucleosil 100-5 sowie 5-CN (Macherey-Nagel). — MPLC: Pharmacia LKB 2141 Variable Wavelength Monitor, Säule mit Kieselgel LiChroprep Si 60, Korngröße 0.015–0.025 mm (Merck) sowie Nucleosil 1525-CN, Korngröße 0.015–0.025 mm (Macherey-Nagel). — Alle Lösungsmittel wurden getrocknet und destilliert eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgten unter Feuchtigkeitsausschluß und Schutzgas.

3-(1-Naphthyl)acrylsäure: Nach Lit.^[17]; 23.0 g (147.0 mmol) 1-Naphthalincarbaldehyd werden mit 32.0 g (308.0 mmol) Malonsäure in 50 ml Pyridin gelöst und 2 ml Piperidin zugespritzt. Es wird 2 h bei 80–85°C gerührt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf eiskaltes Wasser gegossen, mit konz. HCl angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und in verd. Natronlauge gelöst. Das Produkt wird mit halbkonz. HCl ausgefällt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert; Ausb. 22.4 g (77%), Schmp. 214–215°C (Lit.^[18] 207.5°C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 6.69$ (d, $J_{2,3} = 16$ Hz, 1H, 2-H), 7.4–8.3 (m, 7H, Aromat-H), 8.53 (d, 1H, 3-H), 12.9 (s, 1H, CO₂H).

C₁₃H₁₀O₂ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.08 Gef. C 78.78 H 5.11

3-(9-Anthryl)acrylsäure: Eine Lösung von 2.74 g (7.84 mmol) [(Ethoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran^[11] und 1.62 g (7.85 mmol) 9-Anthracencarbaldehyd in 50 ml Benzol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das dabei ausgefallene Triphenylphosphanoxid wird nach Einengen zweimal mit je 200 ml Petrolether ausgekocht und abfiltriert. Das Filtrat wird eingeengt und der ölige Rückstand mit 1.0 g KOH in 30 ml Ethanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern extrahiert man mit Diethylether, wäscht die organische Phase mit verd. Ammoniak, fällt das Produkt mit halbkonz. HCl aus und trocknet es über P₄O₁₀; Ausb. 0.96 g (49%), Schmp. 246–248°C (Lit.^[19] 246–247°C). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 6.42$ (d, $J_{2,3} = 16$ Hz, 1H, 2-H), 7.4–7.8 (m, 4H, Aromat-H), 7.9–8.4 (m, 4H, Aromat-H), 8.57 (s, 1H, Aromat-H), 8.59 (d, 1H, 3-H).

Cinnamoylchlorid (5a): Nach Lit.^[20]

Arylacryloylchloride: Nach Lit.^[21]; man suspendiert die entsprechende Acrylsäure in Dichlormethan, gibt Pyridin bzw. Dimethylformamid (DMF) zu und tropft bei 0°C Oxalylchlorid zu. Nach Beendigung der Gasentwicklung entfernt man Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid und extrahiert den Rückstand mit Benzol. Die Rohprodukte werden in Benzol ohne Reinigung direkt weiter umgesetzt.

a) *3-(1-Naphthyl)acryloylchlorid (5b)*: Aus 5.0 g (25.2 mmol) 3-(1-Naphthyl)acrylsäure, 150 ml Dichlormethan, 2.0 g (25.3 mmol) Pyridin und 6.4 g (50.4 mmol) Oxalylchlorid; nach Extraktion wird das Pyridin-hydrochlorid abfiltriert.

b) *3-(9-Anthryl)acryloylchlorid (5c)*: Aus 0.96 g (3.9 mmol) 3-(9-Anthryl)acrylsäure, 20 ml Dichlormethan, 0.29 g (4.0 mmol) DMF und 1.08 g (8.5 mmol) Oxalylchlorid; Entfernung von DMF i. Vak.

Darstellung der Arylthienylpropenone 1 durch Friedel-Crafts-Acylierung. Allgemeines: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wird unter N₂ zu **6** in Benzol bei 0°C innerhalb 5 min Zinntetrachlorid und anschließend innerhalb 1 h die Lösung des Arylacryloylchlorids in Benzol getropft, wobei ein orangeroter Niederschlag ausfällt. Man läßt 1–2 h bei Raumtemp. rühren, gießt das Reaktionsgemisch auf eiskaltes Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit verd. Kalium-

hydroxid-Lösung, dann mit Wasser neutral gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt, und der Rückstand aus *n*-Hexan bzw. *n*-Hexan/Dichlormethan umkristallisiert.

Tab. 3. Arylthienylpropenone **1a**–**c** durch Acylierung von 2,5-Dimethylthiophen (**6**) sowie elementaranalytische und ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, TMS als int. Standard, δ-Werte)

Ausgangsverbindungen		Produkte ^[a]				
5 g ^[b] (mmol)	6 g (mmol)	SnCl ₄ g (mmol)	Benzol ml	Ausb. g		
5a 10.0 (67.5)	11.2 (100.0)	17.6 (67.5)	140	1a	14.5	
5b 1.98 (10.0)	2.24 (20.0)	2.60 (10.0)	55	1b	2.51	
5c 0.96 (3.88)	0.87 (7.75)	1.01 (3.88)	130	1c	0.49	
1a	C ₁₅ H ₁₄ OS (242.3)	C 74.34 H 5.82 S 13.23		Ber.		
		C 74.33 H 5.96 S 13.07		Gef.		
1b	C ₁₉ H ₁₆ OS (292.4)	C 78.05 H 5.51 S 10.97		Ber.		
		C 77.96 H 5.51 S 11.11		Gef.		
1c	C ₂₃ H ₁₈ OS (342.5)	C 80.67 H 5.30 S 9.36		Ber.		
		C 80.56 H 5.43 S 9.48		Gef.		
¹ H-NMR						
1a	2.43 (s, 3 H, Thiophen-C5-CH ₃), 2.70 (s, 3 H, Thiophen-C2-CH ₃), 7.07 (d, <i>J</i> = 1.1 Hz, 1 H, Thiophen-H), 7.27 (d, <i>J</i> _{2,3} = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.38–7.41 (m, 3 H, Phenyl-3-,4-,5-H), 7.58–7.61 (m, 2 H, Phenyl-2-,6-H), 7.70 (d, 1 H, 3-H)					
1b	2.33 (s, 3 H, Thiophen-C5-CH ₃), 2.71 (s, 3 H, Thiophen-C2-CH ₃), 7.04 (s, 1 H, Thiophen-H), 7.29 (d, <i>J</i> _{2,3} = 15.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.23–7.56 (m, 3 H, Aromat-3-,6-,7-H), 7.65–7.88 (m, 3 H, Aromat-2-,4-,5-H), 8.06–8.25 (m, 1 H, Aromat-8-H), 8.53 (d, 1 H, 3-H)					
1c	2.40 (s, 3 H, Thiophen-C5-CH ₃), 2.81 (s, 3 H, Thiophen-C2-CH ₃), 7.06 (d, <i>J</i> = 1.1 Hz, 1 H, Thiophen-H), 7.30 (d, <i>J</i> _{2,3} = 15.9 Hz, 1 H, 2-H), 7.47–7.54 (m, 4 H, Aromat-2-,3-,6-,7-H), 8.01–8.05 (m, 2 H, Aromat-4-,5-H), 8.27–8.31 (m, 2 H, Aromat-1-,8-H), 8.47 (s, 1 H, Aromat-10-H), 8.68 (d, 1 H, 3-H)					

^[a] Reaktionszeit und -temp., Produkt-Ausb. (%) sowie Schmp. s. Tab. 1. — ^[b] Bezogen auf die entsprechende Acrylsäure.

3-(9-Anthryl)-1-thienylpropenon (**1c**): Nach Lit.^[12]; zu 1.54 g (10.0 mmol) 3-Acetyl-2,5-dimethylthiophen^[4e] und 2.06 g (10.0 mmol) 9-Anthracencarbaldehyd in 60 ml Ethanol wird eine Lösung von 2.50 g (44.5 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser getropft, wobei die Lösung klar wird und ein gelber Niederschlag ausfällt. Anschließend wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Dann säuert man mit verd. HCl an, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert aus Hexan/Ethanol um; Ausb. 1.79 g (52%), weitere Daten in Tab. 3.

Isopropylidenbernsteinsäure-dimethylester (**2**): Entsprechend Lit.^[13]; aus 39.1 g (250 mmol) Isopropylidenbernsteinsäure^[13] in 250 ml Methanol. Es wird 5 h bei 0°C HCl eingeleitet und dann destilliert; Ausb. 36.8 g (79%), Sdp. 117°C/14 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.38 (s, 2H, CH₂), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (s, 3H, OCH₃).

Kondensation von **1a** und **2** mit Natriumhydrid: 0.48 g (11.0 mmol) Natriumhydrid (ca. 55proz. Suspension in Mineralöl) werden dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und dann in 15 ml Toluol suspendiert. Man gibt 3 Tropfen Methanol zu, anschließend 1.87 g (10.0 mmol)

2 (Badtemp. 50°C) und innerhalb von 70 min 2.41 g (9.9 mmol) **1a** in 20 ml Toluol, wobei Wasserstoff-Entwicklung auftritt. Nach 22 h gibt man zur Zerstörung von überschüssigem NaH 1.5 ml Methanol zu und wäscht das Reaktionsgemisch mit Wasser und dreimal mit je 100 ml Natriumcarbonat-Lösung. Man engt die organische Phase ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (9:1). Die dabei angereicherte Hauptfraktion wird zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert; Ausb. 262.0 mg (7%) **8b**, Schmp. 91–93°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (s, 3H, CH₃), 2.22 (d, *J* = 0.6 Hz, 3H, Thiophen-5-CH₃), 2.38 (s, 6H, Thiophen-2-CH₃, CH₃), 3.59 (d, *J*_{3,4} = 0.9 Hz, 1H, 3-H), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.22 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, 4-H), 6.35 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, Thiophen-H), 6.99–7.26 (m, 5H, Ph), 15.49 (s, 1H, Enol-H).

C₂₃H₂₄O₄S (396.5) Ber. C 69.67 H 6.10 S 8.09
Gef. C 69.47 H 6.19 S 7.97

Die wäßrige Phase wird angesäuert, mit Diethylether extrahiert und der Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Man säuert die abgetrennte wäßrige Phase an, extrahiert mit Diethylether und kristallisiert nach Einengen des Extraktes den Rückstand aus Hexan/Ethylacetat um; Ausb. 225.0 mg (6%) **8a**, Schmp. 170–172°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 3H, Thiophen-5-CH₃), 2.40 (s, 6H, Thiophen-2-CH₃, CH₃), 3.62 (s, 1H, 3-H), 4.31 (s, 1H, 4-H), 6.36 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H, Thiophen-H), 7.06–7.35 (m, 5H, Ph), 15.53 (s, 1H, Enol-H).

C₂₂H₂₂O₄S (382.5) Ber. C 69.09 H 5.80 S 8.38
Gef. C 69.19 H 6.21 S 8.22

Kondensation von **1a** und **9** mit Natriumhydrid: 0.30 g (6.9 mmol) Natriumhydrid (ca. 55proz. Suspension in Mineralöl) werden dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler unter N₂ in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert. Man spritzt 3 Tropfen Methanol zu und tropft innerhalb von 3 h bei 66°C eine Lösung von 0.73 g (3.0 mmol) **1a** und 0.52 g (3.0 mmol) **9** in 15 ml THF zu. Nach Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung (8 h) gibt man zur Zerstörung von überschüssigem NaH 5 ml Methanol zu und säuert mit HCl auf pH 1–2 an. Man extrahiert mit Diethylether, engt die organische Phase im Rotationsverdampfer ein, nimmt den Rückstand in Diethylether auf und extrahiert mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die wäßrige Phase wird angesäuert, mit Diethylether extrahiert und der Rückstand nach Einengen des Extraktes mit 80.0 mg (1.4 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser und 50 ml Methanol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit verd. HCl auf pH 2 extrahiert man mit Diethylether, engt die organische Phase ein und kristallisiert den Rückstand aus Hexan/Ethylacetat um; Ausb. 85.5 mg (8%) **10**, Schmp. 191–192°C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.41 (d, *J* = 0.5 Hz, 3H, Thiophen-5-CH₃), 2.43 (dd, *J*_{2,2} = 17, *J*_{2,3} = 3.7 Hz, 1H, 2-H), 2.52 (s, 3H, Thiophen-2-CH₃), 2.69 (dd, *J*_{2,3} = 11 Hz, 1H, 2-H), 3.24 (ddd, *J*_{3,4} = 5 Hz, 1H, 3-H), 3.39 (dd, *J*_{3,5} = 17.7, *J*_{4,5} = 5.8 Hz, 1H, 5-H), 3.51 (dd, *J*_{4,5} = 8.6 Hz, 1H, 5-H), 3.83 (ddd, 1H, 4-H), 7.16–7.36 (m, 6H, Phenyl-, Thiophen-H), 10–11 (s, 2H, CO₂H).

C₁₉H₂₀O₅S (360.4) Ber. C 63.32 H 5.60 S 8.90
Gef. C 63.14 H 5.84 S 8.41

3-Glyoxyloyl-2,5-dimethylthiophen-hydrat (**11**): Nach Lit.^[14]

3-(2,2-Dimethoxyacetyl)-2,5-dimethylthiophen (**12**)

a) 12.74 g (68.4 mmol) **11**, 50 ml Orthoameisensäure-trimethylester, 100 ml Methanol und 1 ml Schwefelsäure werden 1 h bei Raumtemp. gerührt, mit Diethylether versetzt und auf eiskaltes Wasser gegossen. Man extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether, wäscht die vereinigten Extrakte mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Magnesium-

sulfat und engt ein; Ausb. 16.24 g (91%) 2,5-Dimethyl-3-(1,1,2,2-tetramethoxyethyl)thiophen. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$ und 2.48 (2 s, 6H, CH_3), 3.36 und 3.50 (2 s, 6H, OCH_3), 4.43 [s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$], 6.75 (s, 1H, Thiophen-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (260.3) Ber. C 55.36 H 7.74 S 12.32
Gef. C 55.46 H 7.89 S 12.38

b) 16.24 g (62.4 mmol) 2,5-Dimethyl-3-(1,1,2,2-tetramethoxyethyl)thiophen, 150 ml Methanol und 80 ml 10proz. Phosphorsäure werden 2.5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wäscht man dreimal mit ges. Natriumchlorid-Lösung und Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und engt ein; Ausb. 12.91 g (97%) **12**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.41$ und 2.71 (2 s, 6H, CH_3), 3.56 (s, 6H, OCH_3), 5.06 [s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$], 7.38 (s, 1H, Thiophen-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (214.3) Ber. C 56.05 H 6.59 S 14.96
Gef. C 55.95 H 6.65 S 14.47

2-[1-(2,5-Dimethyl-3-thienyl)-2,2-dimethoxyethyliden]-3-isopropylidenbernsteinsäure-dimethylester (**13b**): 1.35 g (28.1 mmol) Natriumhydrid (ca. 50proz. Suspension in Paraffinöl) werden dreimal mit Petrolether gewaschen und in 10 ml Toluol suspendiert. Man gibt bei 50°C unter Rühren 2 Tropfen Methanol zu, anschließend innerhalb 1 h 2.69 g (14.47 mmol) **2** und 3.04 g (14.17 mmol) **12** in 20 ml Toluol. Nach Beendigung der Gasentwicklung (2 h) setzt man bei 0°C zur Zerstörung von überschüssigem NaH 3 ml Methanol zu, gießt das Reaktionsgemisch auf 100 ml eiskaltes Wasser und extrahiert zweimal mit Diethylether. Man säuert die wäßrige Phase mit 35 ml 10proz. Phosphorsäure an und extrahiert dreimal mit je 70 ml Diethylether. Die vereinigten Extrakte werden viermal mit je 25 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Petrolether/Ethylacetat umkristallisiert; Ausb. 0.55 g (11%) **13a** (Z-Isomer), Schmp. 131–133°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (s, 3H, a- CH_3), 2.06 (s, 3H, b- CH_3), 2.20 (s, 3H, Thiophen-2- CH_3), 2.35 (s, 3H, Thiophen-5- CH_3), 3.50 (s, 6H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.78 [s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$], 6.53 (s, 1H, Thiophen-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}$ (368.4) Ber. C 58.68 H 6.57 S 8.70
Gef. C 58.73 H 6.61 S 8.63

Man säuert die wäßrige Phase mit 10proz. Phosphorsäure an, extrahiert mit Diethylether, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und engt ein; Rohausb. 3.31 g (63%) **13a** als E/Z-Gemisch, das in 100 ml Diethylether gelöst wird. Man gibt bei Raumtemp. solange eine Lösung von Diazomethan in Diethylether zu, bis keine Stickstoff-Entwicklung mehr auftritt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den Rückstand in Dichlormethan auf, wäscht jeweils einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und engt ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether/Ethylacetat (8:2) chromatographiert. 1. Fraktion: Ausb. 570 mg (13%, bezogen auf **12**) 5-(2,5-Dimethyl-3-thienyl)-3-methylphthalsäure-dimethylester. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$ und 2.42 (2 s, 6H, Thiophen-2-, -5- CH_3), 2.44 (d, $J = 0.6$ Hz, 3H, CH_3), 3.89 und 3.96 (2 s, 6H, OCH_3), 6.69 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 7.39 (dd, $J_{4,6} = 1.7$, $J = 0.7$ Hz, 1H, 4-H), 7.82 (dd, $J = 0.6$ Hz, 1H, 6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (318.4) Ber. C 64.13 H 5.70 S 10.07
Gef. C 64.24 H 5.81 S 9.66

2. Fraktion: Ausb. 1.05 g (19%, bezogen auf **12**) **13b** (E-Isomer). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.97$ (s, 3H, a- CH_3), 2.25 (d, $J = 0.3$ Hz, 3H, b- CH_3), 2.27 (dq, $J_1 = 0.3$, $J_2 = 0.6$ Hz, 3H, Thiophen-2- CH_3), 2.39 (dq, $J_1 = 1.2$ Hz, 3H, Thiophen-5- CH_3), 3.36 (s, 6H, OCH_3),

3.52 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.74 (s, 3H, CO_2CH_3), 4.80 [s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$], 6.57 (qq, 1H, Thiophen-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$ (382.5) Ber. C 59.67 H 6.85 S 8.38
Gef. C 60.24 H 6.43 S 8.23

3. Fraktion: Ausb. 1.02 g (19%, bezogen auf **12**) **13b** (Z-Isomer), Schmp. 97–99°C.

0.34 g (0.92 mmol) **13a** (Z-Isomer) ergeben mit Diazomethan in Diethylether nach Umkristallisieren aus Petrolether 0.23 g (65%) **13b** (Z-Isomer). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (d, $J = 0.2$ Hz, 3H, a- CH_3), 1.99 (d, 3H, b- CH_3), 2.10 (dq, $J_1 = 0.3$, $J_2 = 0.6$ Hz, 3H, Thiophen-2- CH_3), 2.34 (dq, $J_1 = 1.2$ Hz, 3H, Thiophen-5- CH_3), 3.42 (s, 6H, OCH_3), 3.54 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.78 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.60 [s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$], 6.39 (qq, 1H, Thiophen-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$ (382.5) Ber. C 59.67 H 6.85 S 8.38
Gef. C 59.86 H 6.89 S 8.45

5-(2,5-Dimethyl-3-thienyl)-2,2-dimethyl-2H-pyran-3,4-dicarbon-säure-dimethylester (**14**): Man erhitzt 2.31 g (6.04 mmol) **13b** (E-Isomer) in 100 ml Wasser/100 ml Ethanol und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluß. Dann gießt man das Reaktionsgemisch auf 100 ml eiskaltes Wasser, extrahiert viermal mit je 60 ml Diethylether, wäscht die vereinigten Extrakte jeweils zweimal mit je 30 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat und engt ein; Ausb. 1.80 g (89%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.64$ (s, 6H, CH_3), 2.29 (dq, $J_1 = 0.3$, $J_2 = 0.6$ Hz, 3H, Thiophen-2- CH_3), 2.36 (dq, $J_1 = 1.2$ Hz, 3H, Thiophen-5- CH_3), 3.56 und 3.73 (2 s, 6H, CO_2CH_3), 6.40 (qq, 1H, Thiophen-H), 6.49 (s, 1H, Pyran-6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (336.4) Ber. C 60.70 H 5.99 S 9.53
Gef. C 60.90 H 6.09 S 9.72

2-[4-(2,5-Dimethyl-3-thienyl)-2,5-dihydro-5-methoxyfuran-2-oxo-3-yl]-3-methylcrotonsäure-methylester (**15**): 0.36 g (0.94 mmol) **13b** (Z-Isomer) und 0.15 g (1.50 mmol) Acetanhydrid in 50 ml Dichlormethan werden mit 5.0 mg *p*-Toluolsulfonsäure 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man wäscht anschließend zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat, engt i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm) mit Petrolether/Ethylacetat (3:1); Ausb. 0.24 g (77%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s, 3H, a- CH_3), 2.27 (s, 3H, b- CH_3), 2.37 (s, 3H, Thiophen-2- CH_3), 2.44 (s, 3H, Thiophen-5- CH_3), 3.58 (s, 3H, OCH_3), 3.70 (s, 3H, CO_2CH_3), 6.23 (s, 1H, 5-H), 6.80 (s, 1H, Thiophen-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (336.4) Ber. C 60.70 H 5.99 S 9.53
Gef. C 60.70 H 6.13 S 9.52

(9-Anthrylmethyl)triphenylphosphoniumbromid (**16**): Nach Lit.^[16]

(Z)-2-[3-(9-Anthryl)-1-(2,5-dimethyl-3-thienyl)-2-propenyliden]-3-isopropylidenbernsteinsäure-dimethylester (**3c**): In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gummiseptum werden unter Ar zu 1.51 g (2.83 mmol) **16** in 40 ml Diethylether bei Raumtemp. 2.5 ml (4.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von BuLi in Hexan gespritzt. Dann wird noch 1 h gerührt. Zur Zerstörung von überschüssigem BuLi werden 20 ml Dichlormethan zugesetzt, dann wird eine Lösung von 0.48 g (1.41 mmol) **14** in 20 ml Dichlormethan zugespritzt und 3 h weitergerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 35 cm) mit Dichlormethan; Ausb. 565.0 mg (78%) Z,E/Z-Isomerengemisch (58:42). Die Isomeren werden durch Mittel-druckchromatographie an LiChroprep Si 60 (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether/Ethylacetat (12:1) getrennt. 1. Fraktion: Ausb. 213 mg (30%) Z,Z-**3c**, Schmp. 144–145°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.41$

(d, $J = 0.5$ Hz, 3H, Thiophen-5-CH₃), 1.51 (s, 3H, a-CH₃), 2.07 (s, 3H, Thiophen-2-CH₃), 2.37 (s, 3H, b-CH₃), 3.35 und 3.87 (2 s, 6H, CO₂CH₃), 5.33 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 6.97 (d, $J_{6,7} = 12.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.32 (dd, $J = 1$ Hz, 1H, 7-H), 7.35–7.42 (m, 4H, Aromat-H), 7.85–7.92 (m, 2H, Aromat-H), 7.98–8.06 (m, 2H, Aromat-H), 8.14 (s, 1H, Aromat-H).

C₃₂H₃₀O₄S (510.6) Ber. C 75.27 H 5.92 S 6.28
Gef. C 75.50 H 5.97 S 6.48

2. Fraktion: Ausb. 277.0 mg (38%) Z,E-3c, Schmp. 165–167°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.97 (s, 3H, a-CH₃), 2.17 (s, 3H, b-CH₃), 2.44 und 2.52 (2 s, 6H, Thiophen-5-, -2-CH₃), 3.59 und 3.74 (2 s, 6H, CO₂CH₃), 6.73 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 6.89 (d, $J_{6,7} = 16$ Hz, 1H, 6-H), 7.27 (dd, $J = 0.7$ Hz, 1H, 7-H), 7.40–7.50 (m, 4H, Aromat-H), 7.94–8.03 (m, 2H, Aromat-H), 8.05–8.11 (m, 2H, Aromat-H), 8.37 (s, 1H, Aromat-H).

C₃₂H₃₀O₄S (510.6) Ber. C 75.27 H 5.92 S 6.28
Gef. C 75.29 H 6.05 S 6.28

(Z)-2-[3-(9-Anthryl)-1-(2,5-dimethyl-3-thienyl)-(E)-2-propeny-liden]-3-isopropylidenbernsteinsäure (3c'): In einem Zweihalskolben mit Gummiseptum wird unter N₂ zu 70 ml Methanol eine Lösung von 0.20 g (0.39 mmol) Z,E-3c in 2 ml Dichlormethan gespritzt. Es wird unter Rückfluß erhitzt. Dann werden 3.5 g (62.4 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser zugesetzt, und es wird 22 h unter Rückfluß weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 ml eiskaltes Wasser gegossen, mit 10proz. Phosphorsäure angesäuert und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte trocknet man mit Magnesiumsulfat und engt ein; Rohausb. 204 mg (quant.), Schmp. 236–238°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.93 (s, 3H, a-CH₃), 2.08 (s, 3H, b-CH₃), 2.40 (s, 3H, Thiophen-2-CH₃), 2.48 (s, 3H, Thiophen-5-CH₃), 6.76 (d, $J = 1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 6.84 (d, $J_{6,7} = 16.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.04 (d, 1H, 7-H), 7.49–7.60 (m, 4H, Aromat-H), 8.0–8.16 (m, 4H, Aromat-H), 8.57 (s, 1H, Aromat-H), 12.15 (s, 2H, CO₂H).

C₃₀H₂₆O₄S (482.6) Ber. C 74.66 H 5.43 S 6.64
Gef. C 73.88 H 5.67 S 6.79

(Z)-2-[3-(9-Anthryl)-1-(2,5-dimethyl-3-thienyl)-(E)-2-propeny-liden]-3-isopropylidenbernsteinsäureanhydrid (4c): In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Gummiseptum wird bei 0°C unter Ar, Rühren und Lichtausschluß zu 184.0 mg (0.38 mmol) Z,E-3c' in 65 ml Dichlormethan langsam eine Lösung von 85.0 mg (0.41 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 5 ml Dichlormethan gespritzt, dann wird noch 1 h weitergerührt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, chromatographiert an Kieselgel (Säule 3 × 10 cm) mit Dichlormethan und kristallisiert das Produkt aus Petrolether/Ethylacetat um; Ausb. 87.0 mg (49%), Schmp. 162–163°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (s, 3H, a-CH₃), 2.30 (s, 3H, b-CH₃), 2.46 (dq, $J_1 = 1.1$, $J_2 = 0.6$ Hz, 3H, Thiophen-5-CH₃), 2.50 (dq, $J_1 = 0.3$ Hz, 3H, Thiophen-2-CH₃), 6.65 (dd, $J_{6,7} = 15.9$, $J = 0.3$ Hz, 1H, 6-H), 6.75 (qq, 1H, Thiophen-H), 7.48–7.54 (m, 4H, Aromat-H), 7.63 (d, 1H, 7-H), 8.0–8.05 (m, 2H, Aromat-H), 8.08–8.12 (m, 2H, Aromat-H), 8.45 (s, 1H, Aromat-H).

C₃₀H₂₄O₃S (464.6) Ber. C 77.56 H 5.21 S 6.90
Gef. C 77.62 H 5.29 S 7.06

Trennung und Isolierung der Isomere 4c, 17 und 18: In einem mit Ar gespülten Kolben mit eingeschmolzener Planglasfläche ($d = 2$ cm) werden 306 mg (0.66 mmol) 4c (Isomergemisch) in 100 ml Dichlormethan unter Rühren 13 d mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 300$ –400 nm (HBO-Lampe, 200 W, Wasserfilter, Filter) bestrahlt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab, filtriert den Rückstand an Kieselgel (Säule 3 × 5 cm) mit Dichlormethan und trennt die Isomeren durch zweimalige Mitteldruckchromatographie

an Nucleosil 1525 CN (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether/Ethylacetat (94:6). 1. Fraktion: Ausb. 11 mg (3.6%) Z-17. – 2. Fraktion: Ausb. 15 mg (4.9%) E,Z-4c. – 3. Fraktion: Ausb. 54 mg (18%) E-17 und 18 etwa im Verhältnis 6:4; Trennung an Nucleosil

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der Isomere 4c, 17 und 18 (CDCl₃, TMS als int. Standard, δ)

Z,E-4c ^[a]			
Z,Z-4c	1.40 (s, 3H, Thiophen-C2-CH ₃), 1.67 (s, 3H, Thiophen-C5-CH ₃), 2.39 (s, 3H, a-CH ₃), 2.46 (s, 3H, b-CH ₃), 5.56 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 6.62 (d, $J_{6,7} = 12.2$ Hz, 1H, 6-H), 7.40–7.47 (m, 4H, Aromat-H), 7.79 (d, 1H, 7-H), 7.91–7.93 (m, 2H, Aromat-H), 7.94–7.99 (m, 2H, Aromat-H), 8.20 (s, 1H, Aromat-H)		
E,E-4c	1.42 (s, 3H, a-CH ₃), 2.33 (s, 3H, b-CH ₃), 2.37 (s, 3H, Thiophen-C2-CH ₃), 2.52 (s, 3H, Thiophen-C5-CH ₃), 6.72 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 7.45–7.55 (m, 4H, Aromat-H), 7.68 (d, $J_{6,7} = 16.1$ Hz, 1H, 6-H), 7.99–8.02 (m, 2H, Aromat-H), 8.28–8.31 (m, 2H, Aromat-H), 8.42 (d, 1H, 7-H), 8.42 (s, 1H, Aromat-H)		
E,Z-4c	0.98 (s, 3H, Thiophen-C2-CH ₃), 1.02 (s, 3H, a-CH ₃), 1.53 (s, 3H, Thiophen-C5-CH ₃), 2.18 (s, 3H, b-CH ₃), 5.64 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, Thiophen-H), 7.28–7.47 (m, 4H, Aromat-H), 7.73 (d, $J_{6,7} = 11.4$ Hz, 1H, 6-H), 7.80–7.90 (m, 2H, Aromat-H), 7.89 (d, 1H, 7-H), 7.90–8.0 (m, 2H, Aromat-H), 8.13 (s, 1H, Aromat-H)		
E-17	1.52 (s, 3H, a-CH ₃), 1.68 (s, 3H, b-CH ₃), 1.78 (s, 3H, Thiophen-C2-CH ₃), 2.31 (s, 3H, Thiophen-C5-CH ₃), 6.61 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, Thiophen-H), 6.90 (d, $J_{6,7} = 16.5$ Hz, 1H, 6-H), 7.45–7.55 (m, 4H, Aromat-H), 7.65 (d, 1H, 7-H), 7.99–8.04 (m, 2H, Aromat-H), 8.39–8.41 (m, 2H, Aromat-H), 8.42 (s, 1H, Aromat-H)		
Z-17	0.41 (s, 3H, Thiophen-C2-CH ₃), 0.90 (s, 3H, a-CH ₃), 1.31 (s, 3H, b-CH ₃), 1.40 (s, 3H, Thiophen-C5-CH ₃), 5.13 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, Thiophen-H), 6.97 (d, $J_{6,7} = 11.5$ Hz, 1H, 6-H), 7.29–7.50 (m, 4H, Aromat-H), 7.54 (d, 1H, 7-H), 7.89–7.99 (m, 2H, Aromat-H), 8.18–8.22 (m, 2H, Aromat-H), 8.31 (s, 1H, Aromat-H)		
18	1.14 (s, 3H, a-CH ₃), 1.59 (s, 3H, b-CH ₃), 2.29 (s, 3H, Thiophen-C2-CH ₃), 2.39 (s, 3H, Thiophen-C5-CH ₃), 6.51 (s, 1H, Thiophen-H), 5.66 (d, $J_{4,5} = 3.4$ Hz, 1H, 5-H), 6.50 (d, 1H, 4-H), 7.40–7.61 (m, 4H, Aromat-H), 7.99–8.11 (m, 2H, Aromat-H), 8.22–8.25 und 8.38–8.41 (m, 2H, Aromat-H), 8.49 (s, 1H, Aromat-H)		

^[a] NMR-Daten bei Darstellung angegeben.

Tab. 5. UV/Vis-Daten der Isomere 4c, 17 und 18 (0.5 – $2.1 \cdot 10^{-5}$ M in Cyclohexan)

Verbindung	λ [nm] (ϵ) [$l \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]		
Z,E-4c	255 (80000)	367 (12000)	384 (11000)
E,E-4c	257 (88000)	448 (13000)	
E,Z-4c	254 (108000)	417 (11000)	
E-17	257 (84000)	388 (11000)	537 (5400)
Z-17	256 (81000)	311 (9100)	370 (8100)
	533 (5900)		
18	256 (189000)	334 (7000)	349 (9900)
	367 (12000)	387 (10000)	

1525 CN (Säule 4 × 40 cm) mit Hexan/Dichlormethan: Ausb. 11 mg (3.6%) *E*-17, Schmp. 210–215°C (Zers.); **18**: Schmp. 211°C. — 4. Fraktion: Ausb. 142 mg (46.3%) *E,E*-4c, Schmp. 192–193°C. — 5. Fraktion: Ausb. 76 mg (24.8%) *Z,E*-4c, Schmp. 162–163°C.

C₃₀H₂₄O₃S (464.6) Ber. C 77.56 H 5.21 S 6.90

Gcf. C 77.39 H 5.40 S 6.84 (*E,E*-4c)

C₃₀H₂₄O₃S Ber. 464.1446 Gef. 464.1445 (*E*-17); 464.1442 (*E,Z*-4c); 464.1444 (*Z*-17); 464.1449 (**18**) (MS).

- [1] J. Wonner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **1989**, und Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, **1992**.
- [2] [2a] H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 3673–3682. — [2b] H. Stobbe, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *380*, 1–129.
- [3] A. Santiago, R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3654–3658.
- [4] [4a] R. J. Hart, H. G. Heller, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1972**, 1321–1324. — [4b] H. G. Heller, M. Szewczyk, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1974**, 1487–1492. — [4c] H. G. Heller, R. M. Megit, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1974**, 923–927. — [4d] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1981**, 202–205. — [4e] A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1985**, 957–961.
- [5] F. Effenberger, H. Schlosser, *Synthesis*, **1990**, 1085–1094.
- [6] [6a] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281–284. — [6b] F. Effenberger, H. C. Wolf, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 117–123. — [6c] S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, F. Effenberger, H. Schlosser, *Synth. Met.* **1989**, *29*, E 517–E 524.
- [7] F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices, Proceedings of the First Intern. Workshop on Molecular Electronic Devices, Washington* (1981), Marcel Dekker, New York, **1982**.
- [8] [8a] K. Ulrich, H. Port, P. Bäuerle, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 437–442. — [8b] K. Ulrich, H. Port, H. C. Wolf, J. Wonner, F. Effenberger, H.-D. Ilge, *Chem. Phys.* **1991**, *154*, 311–322.

- [9] W. S. Johnson, G. H. Daub, *Org. React.* **1951**, *6*, 1–73.
- [10] M. K. Hoffman, E. Berliner, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 745–749.
- [11] O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 1242–1249.
- [12] K. B. Raut, S. H. Wender, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 50–52.
- [13] C. G. Overberger, C. W. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3618–3621.
- [14] V. Sprio, P. Madonia, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 454–466.
- [15] R. Verhe, D. Courtheyn, N. de Kimpe, L. de Buyck, N. Schamp, *Synthesis* **1982**, 667–670.
- [16] S. Akiyama, K. Nakasuji, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2231–2236.
- [17] J. Koo, M. S. Fish, G. N. Walker, J. Blake in *Organic Syntheses Coll. Vol. IV* (Hrsg.: N. Rabjohn), Wiley, New York, **1963**, S. 327–329.
- [18] B. L. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1656–1669.
- [19] S. D. Paul, D. L. Dhane, G. M. Gaiki, *Indian J. Chem.* **1972**, *10*, 321–322.
- [20] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1976**, S. 527–528.
- [21] J. B. Summers, H. Mazdiyasi, J. H. Holms, J. D. Ratajczyk, R. D. Dyer, G. W. Carter, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 574–580.

[183/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 142396-28-9 / **1b**: 142396-48-3 / **1c**: 142396-43-8 / **2**: 6934-75-4 / (*Z,E*)-**3c**: 142396-38-1 / (*Z,Z*)-**3c**: 142396-29-0 / **3c'**: 142396-39-2 / (*E,E*)-**4c**: 142421-11-2 / (*E,Z*)-**4c**: 142396-42-7 / (*Z,E*)-**4c**: 142396-30-3 / (*Z,Z*)-**4c**: 142396-40-5 / **5a**: 17082-09-6 / **5b**: 52031-69-3 / **5c**: 132055-40-4 / **6**: 638-02-8 / **8a**: 142396-31-4 / **8b**: 142396-49-4 / **9**: 123-25-1 / **10**: 142396-32-5 / **11**: 131922-20-8 / **12**: 142396-33-6 / (*Z*)-**13a**: 142396-34-7 / (*E*)-**13b**: 142396-37-0 / (*Z*)-**13b**: 142396-45-0 / **14**: 142396-35-8 / **15**: 142396-36-9 / **16**: 33895-18-0 / (*E*)-**17**: 142396-47-2 / (*Z*)-**17**: 142396-46-1 / **18**: 142396-41-6 / 1-Naphthalincarbaldehyd: 66-77-3 / 3-(1-Naphthyl)acrylsäure: 13026-12-5 / 9-Anthracencarbaldehyd: 642-31-9 / [(Ethoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran: 1099-45-2 / 3-(9-Anthryl)acrylsäure: 5335-33-1 / 2,5-Dimethyl-3-(1,1,2,2-tetramethoxyethyl)thiophen: 142396-44-9 / 5-(2,5-Dimethyl-3-thienyl)-3-methylphthal-säure-dimethylester: 142396-50-7